



ÖSTERREICHISCHES
PATENTAMT

PAT.NR.: **E 11 295**

INT.CL⁴: C 08 F 10/00, C 08 F 2/34,
C 08 F 4/62

**ÜBERSETZUNG
DER
EUROPÄISCHEN PATENTSCHRIFT**

Veröffentlichungsnummer:

0 050 013

④5 Ausgegeben: 1985 05 10

Die Übersetzung ist gemäß § 5 PatVEG vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Österreichischen Patentamt nicht geprüft.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 050 013

B 1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 81304687.7

(51) Int.Cl⁴: C 08 F 10/00, C 08 F 2/34,
C 08 F 4/62

(22) Anmeldetag: 08.10.81

(54) OLEFINPOLYMERISATIONSVERFAHREN

(30) Priorität: 09.10.80 JP 140531/80

(73) Patentinhaber: MITSUI PETROCHEMICAL
INDUSTRIES, LTD.
2-5, KASUMIGASEKI 3-CHOME CHIYODA-KU
TOKYO 100 (JP)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.82 PATENTBLATT 82/16

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.01.85 PATENTBLATT 85/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL

(56) Entgegenhaltungen:
GB - A - 1 340 621
US - A - 4 048 412

(72) Erfinder: KATO, AKIFUMI
12-3, SHINMACHI 2-CHOME OHTAKE-SHI
HIROSHIMA-KEN (JP)
YOSHIDA, JUNICHI
2-2, MURONOKI-MACHI 1-CHOME IWAKUNI-SHI
YAMAGUCHI-KEN (JP)
YAMAMOTO, RYOICHI
9-11, WAKI 4-CHOME WAKI-MACHI
KUGA-GUN YAMAGUCHI-KEN (JP)

EP 0 050 013 B 1

Anmerkung:

Innerhalb von 9 Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung
des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt
gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und
zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1)
Europäisches Patentübereinkommen).

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Polymerisieren eines Olefins in der Gasphase in mehreren Stufen, das verschiedene Vorteile bewirken kann. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Polymerisationsbedingungen in der zweiten Stufe wie gewünscht gewählt werden können, ohne daß irgendeine Einschränkung durch die Polymerisationsbedingungen der ersten 5 Stufe auferlegt wird, daß die Arbeitsbedingungen in der mehrstufigen Gasphasenpolymerisation von Olefinen und die Eigenschaften des entstehenden Olefinpolymeren in gewünschter Breite gesteuert werden können und daß weiterhin die Polymerisation in einer Transportleitung verringert oder verhütet werden kann, um Störungen wie die Abscheidung von Polymeren auf der Wand der Leitung oder das Verstopfen des Durchgangs zu verhindern.

10 In der vorliegenden Beschreibung und den Patentansprüchen steht der Begriff "Polymerisation" für sowohl Homopolymerisation als auch Copolymerisation und mit dem Begriff "Polymeres" wird sowohl ein Homopolymeres als auch ein Copolymeres bezeichnet, es sei denn, daß diese ausdrücklich unterschieden werden.

Genauer gesagt betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Polymerisieren eines Olefins in 15 der Gasphase in mehreren Stufen in mindestens zwei unabhängigen Polymerisationszonen, die miteinander durch eine Transportleitung verbunden sind, umfassend das Einspeisen eines Olefins und eines Katalysators in eine erste Polymerisationszone, Polymerisieren des Olefins in der Gasphase, intermittierendes oder kontinuierliches Abziehen eines Gasstromes, der das entstandene Polymere aus der ersten Zone enthält und Einspeisen desselben in die Transportleitung, Einbringen 20 des abgezogenen, Polymer-enthaltenden Gasstromes in eine zweite Polymerisationszone über die Transportleitung, Einspeisen des oder eines anderen Olefins in die zweite Zone mit oder ohne Einspeisen einer zusätzlichen Menge des Katalysators und Polymerisieren des Olefins in der Gasphase in der zweiten Zone; dadurch gekennzeichnet, daß eine Inertgaszone in der Transportleitung vorgesehen ist und daß zumindest ein Teil der Gaskomponenten des Gasstromes, der 25 das Polymere enthält, durch ein Inertgas ersetzt wird.

Beim derzeitigen Stand der Technologie macht die Verbesserung einer Übergangsmetall-Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation es möglich, mindestens etwa 5000 g eines Olefinpolymeren je mMol des Übergangsmetalls zu erzeugen und ein Arbeitsgang zum Entfernen des Katalysators nach der Polymerisation kann entfallen. Ein Verfahren zum Polymerisieren eines Olefins in der 30 Gasphase unter Verwendung eines solchen hochaktiven Katalysators ist interessant, weil die nach der Polymerisation erforderliche Aufarbeitung sehr einfach ist.

Andererseits werden Olefinpolymeren mit Hilfe unterschiedlicher Formgebungsverfahren verformt und für zahlreiche Verwendungszwecke angeboten. Es ist deshalb wichtig, die Molekulargewichtsverteilung zu variieren und manchmal die Verteilung der Zusammensetzung der Olefinpolymeren je nach dem Formgebungsverfahren oder den Verwendungszwecken. Die Molekulargewichtsverteilung kann durch Veränderung der Art, Zusammensetzung und Menge des Polymerisationskatalysators oder der Polymerisationsbedingungen angepaßt bzw. eingestellt werden. Wird die Polymerisation nur in einer Polymerisationszone ausgeführt, so ist das Ausmaß der Anpassung der Molekulargewichtsverteilung begrenzt. Bevorzugt wird deshalb ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren 40 angewendet, umfassend die Herstellung von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen und/oder Zusammensetzung in einer ersten und einer zweiten Zone, die voneinander unabhängig sind, Einbringen des Reaktionsproduktes aus der ersten Zone in die zweite Zone und Durchführen der Polymerisation in der zweiten Zone in Gegenwart des Reaktionsproduktes aus der ersten Zone, und dadurch Einstellen bzw. Anpassen der Molekulargewichtsverteilung 45 und/oder der Verteilung der Zusammensetzung des Polymerisationsendproduktes (beispielsweise JP-OS 145589/76 entsprechend US-PS Nr. 4,048,412).

Allgemein wird Wasserstoff als Regler für das Molekulargewicht bevorzugt, um ein Olefinpolymeres des gewünschten Molekulargewichtes zu erhalten. Es wurde gefunden, daß wenn die vorgenannte mehrstufige Polymerisation in der Gasphase ausgeführt wird, vor allem in Gegenwart 50 von Wasserstoff, sich ein neues technisches Problem stellt, das von denjenigen, die bei der Lösungspolymerisation oder der Suspensionspolymerisation auftreten, verschieden ist.

Beispielsweise ist es bei einem Verfahren zum Polymerisieren eines Olefins in der Gasphase in mehreren Stufen in Gegenwart eines hochaktiven Katalysators, bei dem der in einer ersten

Polymerisationszone entstandene, Polymeres enthaltende Gasstrom in eine zweite Polymerisationszone verbracht und in der zweiten Zone ein Polymeres mit einem anderen Molekulargewicht als in der ersten Zone in Gegenwart des Polymeren der ersten Zone erzeugt wird, wegen der allgemeinen Neigung des hochaktiven Katalysators eine besonders hohe Aktivität im frühen Stadium der Polymerisation aufzuweisen, vorteilhaft, zunächst ein Polymeres mit niedrigem Molekulargewicht in Gegenwart des Katalysators in einer Stufe zu erzeugen, in der die Menge Wasserstoff groß, der Partialdruck des Olefins niedrig und infolgedessen die Polymerisationsgeschwindigkeit relativ langsam ist, und dann ein Polymeres mit einem höheren Molekulargewicht bei einer relativ höheren Polymerisationsgeschwindigkeit zu erzeugen, wenn die einzelnen Stufen unter praktisch dem gleichen 5 Polymerisationsdruck durchgeführt werden. Dieses Polymerisationsverfahren jedoch hat den Nachteil, daß, wenn der aus der ersten Polymerisationszone abgegebene, Polymeres enthaltende, Gasstrom das Olefin und eine größere Menge Wasserstoff als in der nächsten Polymerisationszone erforderlich, enthält, eine große Menge des Olefins zusätzlich in die zweite Polymerisationszone eingebracht werden muß, um die Menge des Wasserstoffs mit Bezug auf das Olefin zu verringern 10 und ein Polymeres mit höherem Molekulargewicht in der zweiten Zone zu erzeugen. Um eine solche Menge Olefin in die zweite Zone einzuspeisen, müssen Maßnahmen angewendet werden, die für den Betrieb und die Ausrüstung nachteilig sind; beispielsweise muß die zweite Polymerisationszone besonders groß ausgelegt werden oder es muß in der zweiten Polymerisationszone ein höherer 15 Druck aufrechterhalten werden als in der ersten Polymerisationszone.

20 Die Erfinder machten Untersuchungen, um ein Verfahren zum Polymerisieren eines Olefins in der Gasphase in mehreren Stufen bereitzustellen, das die oben genannten technischen Nachteile des mehrstufigen Gasphasen-Polymerisationsverfahrens beseitigt (und) das umfaßt: Polymerisieren eines Olefins in der Gasphase in mindestens zwei (voneinander) unabhängigen Gasphasen-Polymerisationszonen, die miteinander durch eine Transportleitung verbunden sind, in der der in einer 25 ersten Polymerisationszone erzeugte, Polymeres enthaltende Gasstrom in eine zweite Polymerisationszone eingebracht und die Polymerisation der zweiten Stufe in Gegenwart des in der ersten Stufe erzeugten Polymeren durchgeführt und (eine) Gasphasen-Polymerisation von Olefin nacheinander in mehreren Polymerisationszonen durchgeführt wird.

30 Diese Untersuchungen haben zu der Entdeckung geführt, daß die oben genannten technischen Defekte bzw. Nachteile vermieden werden können, indem eine Inertgaszone in der Transportleitung zum Überführen des Polymeren enthaltenden Gasstromes aus der ersten Polymerisationszone in die zweite Polymerisationszone vorgesehen ist und ein Inertgas zumindest einen Teil des Gasstromes, der das Polymere enthält, ersetzt.

35 Die Untersuchungen der Erfinder haben gezeigt, daß wenn zumindest ein Teil des Polymeren enthaltenden Gasstromes in der Transportleitung durch ein Inertgas ersetzt wird, es möglich ist, gewünschte Polymerisationsbedingungen für die zweite Polymerisationszone zu wählen, ohne daß irgendeine Einschränkung durch die Polymerisationsbedingungen der ersten Zone auferlegt wird. Es wurde weiter gefunden, daß, da diese Maßnahme dazu dient, (eine) Polymerisation, die in der Transportleitung zwischen der ersten und der zweiten Polymerisationszone auftreten 40 kann, zu verringern oder zu verhindern, auch ein Vorteil in der Beseitigung der Abscheidung eines Polymeren auf der Wand der Transportleitung oder der Verstopfung der Transportleitung liegt.

Mit Hilfe dieses einfachen Verfahrens des Einsatzes eines Inertgases entstehen keinerlei Störungen, beispielsweise wenn in der ersten Polymerisationszone ein Olefinpolymeres mit einem höheren Schmelzindex als das in der zweiten Polymerisationszone hergestellte Olefinpolymeres 45 hergestellt wird, indem der Wasserstoff-Partialdruck in der ersten Zone höher gehalten wird als in der zweiten Zone. Andererseits treten auch keinerlei Störungen auf, wenn in der ersten Zone ein Olefinpolymeres mit einem niederen Schmelzindex als das in der zweiten Zone hergestellte Olefinpolymeres hergestellt wird, indem der Wasserstoff-Partialdruck in der ersten Zone niedriger gehalten wird als in der zweiten Zone. Infolgedessen können die Arbeitsbedingungen der mehrstufigen 50 Gasphasen-Polymerisation von Olefinen und die Eigenschaften der erhaltenen Olefinpolymeren in gewünschten Bereichen gesteuert werden. Daher können alle Einschränkungen, die der üblichen mehrstufigen Gasphasen-Polymerisation von Olefinen auferlegt sind, beseitigt werden.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zum Polymerisieren eines

Olefins in der Gasphase in mehreren Stufen bereitzustellen, das die zahlreichen Nachteile von üblichen Verfahren für mehrstufige Gasphasen-Polymerisation von Olefinen beseitigen kann.

Das obige Ziel und weitere Ziele und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

5 Entsprechend dem Verfahren nach der Erfindung wird ein Olefin in der Gasphase in mehreren Stufen in mindestens zwei unabhängigen Polymerisationszonen polymerisiert, die miteinander durch eine Transportleitung verbunden sind. Das Olefin und ein Katalysator werden in eine erste Polymerisationszone eingespeist und das Olefin (dort) in der Gasphase polymerisiert. Ein Gasstrom, der das in der ersten Zone entstandene Polymere enthält, wird intermittierend oder 10 kontinuierlich aus der ersten Zone abgezogen und in die Transportleitung eingebracht. Der abgezogene, Polymeres enthaltende Gasstrom wird dann über die Transportleitung in eine zweite Polymerisationszone eingebracht und das Olefin wird in die zweite Zone eingespeist mit oder ohne Einspeisung einer zusätzlichen Menge des Katalysators. Das Olefin wird dann in der Gasphase in der zweiten Zone polymerisiert. Durch Bereitstellen weiterer Olefin-Polymerisationszonen vor 15 der ersten Zone und/oder nach der zweiten Zone kann die Polymerisation in mehr als drei Gasphasen-Polymerisationszonen durchgeführt werden. Das Verfahren nach der Erfindung lässt sich auch auf diese zusätzlichen Polymerisationszonen anwenden.

In der Praxis der mehrstufigen Polymerisation mit Hilfe des Verfahrens nach der Erfindung ist eine Inertgaszone in der oben genannten Transportleitung vorgesehen und mindestens ein 20 Teil der Gaskomponenten des Polymeren enthaltenden Gasstromes aus der ersten Zone wird durch ein Inertgas ersetzt.

Beim Verfahren nach der Erfindung wird das in der ersten Zone entstandene Polymere zusammen mit den Gaskomponenten der ersten Gasphasen-Polymerisationszone geführt und als ein Polymeres enthaltender Gasstrom abgezogen, und die Gaskomponenten in dem Gasstrom werden 25 teilweise durch ein Inertgas ersetzt.

Das Inertgas ist ein Gas, das nicht polymerisierbar ist und das die Aktivität des verwendeten Katalysators nicht nachteilig beeinflusst. Vorzugsweise lässt es sich von den in den ersten und zweiten Polymerisationszonen verwendeten Olefinen leicht durch Destillation usw. abtrennen. Außerdem soll das Inertgas nicht während des Transportes zur zweiten Polymerisationszone oder 30 in der zweiten Polymerisationszone verflüssigt werden. Beispiele für Inertgase, die diesen Anforderungen entsprechen, schließen Stickstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ein, beispielsweise Methan, Äthan, Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pantan und Isopantan. Gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen werden bevorzugt und diejenigen mit 3 oder 4 Kohlenwasserstoffatomen werden insbesondere bevorzugt. Vorteilhafterweise haben 35 diese gesättigten Kohlenwasserstoffe eine von den in der ersten und in der zweiten Polymerisationszone polymerisierten Olefinen verschiedene Anzahl von Kohlenstoff(atomen):

Der Einsatz des Inertgases in der Inertgaszone kann beispielsweise mit Hilfe folgender Methoden erfolgen.

Während das Inertgas vom Boden der Inertgaszone, in deren Kopfbereich ein Zyklon vorgesehen ist, nach oben geführt wird, wird ein Ventil zwischen der Inertgaszone und der ersten Polymerisationszone geöffnet, um eine bestimmte vorgegebene Menge des Polymeren enthaltenden Gasstromes der Inertgaszone zuzuführen, und danach wird das Ventil geschlossen. Die Gase, die zusammen mit dem Polymeren überführt worden sind, werden von dem Inertgas mitgenommen und über den Zyklon aus dem System ausgetragen. Als Ergebnis werden die Gaskomponenten in 40 der Inertgaszone durch das Inertgas ersetzt. Eine Zone zum Sammeln des Polymeren ist in Strömungsrichtung hinter der Inertgaszone und vor der zweiten Polymerisationszone vorgesehen, und das Polymere aus der Inertgaszone wird dort gesammelt. Die Verbindung zwischen der Inertgaszone und der Polymer-Sammelzone wird verschlossen, und erneut wird eine bestimmte Menge des Polymeren enthaltenden Gasstromes aus der ersten Polymerisationszone in die Inertgaszone übernommen. Der obige Zyklus wird dann wiederholt.

Soll der Polymeres enthaltende Gasstrom aus der ersten Polymerisationszone kontinuierlich abgezogen werden, so kann das gleiche Verfahren wie oben durchgeführt werden, mit der Abwandlung, daß, wenn die Menge des Polymeren in der Inertgaszone eine bestimmte Menge erreicht,

diese in die Polymer-Sammelzone überführt wird.

Im Falle des kontinuierlichen Abzugs des Polymeren enthaltenden Gasstromes kann auch das Polymere aus der Polymerisationszone mit Hilfe von beispielsweise einem Hochdruckdrehventil kontinuierlich abgezogen und kontinuierlich im Gegenstrom mit dem Inertgas in der Transportleitung von geeigneter Länge in Berührung gebracht werden.

Es ist nicht notwendig, den Ersatz durch das Inertgas vollständig vorzunehmen. Um aber eine Polymerisation zu verhindern, bis der Polymeres enthaltende Gasstrom in die zweite Polymerisationszone eingespeist wird, erfolgt der Ersatz (bzw. Einsatz) vorzugsweise im größtmöglichen Ausmaß. Beispielsweise wird er vorzugsweise soweit vorgenommen, bis der Anteil des Inertgases mindestens etwa 80 Vol.-%, vorzugsweise mindestens etwa 90 Vol.-% und insbesondere bevorzugt mindestens etwa 95 Vol.-% ausmacht, bezogen auf das Gesamtvolumen der Gase in der Inertgaszone.

Die über den Zyklon abgegebenen Gase können wieder verwendet werden, nachdem sie durch Kühlen und Kondensation, Destillation und ähnliches in die individuellen Komponenten aufgetrennt worden sind.

Das in die Polymer-Sammelzone übernommene Polymere wird in die zweite Polymerisationszone eingespeist, in der die Gasphasenpolymerisation des Olefins fortgesetzt wird.

Entsprechend diesem Verfahren kann das Polymere in der gegenüber den Polymerisationszonen abgeschlossenen Inertgaszone zurückgehalten werden, während es von der ersten Polymerisationszone zur zweiten Polymerisationszone transportiert wird, und außerdem werden die Gaskomponenten der ersten Polymerisationszone teilweise durch das Inertgas ersetzt, die Polymerisationsbedingungen für die zweite Polymerisationszone können unabhängig nach Wunsch gewählt werden, ohne daß sie durch den Polymerisationsdruck oder die Gaszusammensetzung der ersten Polymerisationszone beherrscht werden.

Beim Einbringen des in der Inertgaszone nach Einsatz des Inertgases zurückgehaltenen Polymeren in die zweite Polymerisationszone wird vorzugsweise das Polymere aus der Inertgaszone in der Sammelzone gesammelt, die Verbindung zwischen der Inertgaszone und der Polymer-Sammelzone geschlossen und das gesammelte Polymere in die zweite Polymerisationszone verbracht.

Eine Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung wird im einzelnen mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen (Fig.1) näher erläutert.

Fig.1 ist ein Fließbild, das eine Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung zeigt. Eine Katalysatorsuspension, die in einem getrennten Behälter hergestellt worden ist, in dem eine Übergangsmetallverbindung und eine metallorganische Verbindung mit einer kleinen Menge eines Olefins in einem leicht flüchtigen flüssigen Medium, wie einem gesättigten Kohlenwasserstoff mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, einer Prepolymerisationsbehandlung unterzogen worden ist, wird über eine Leitung --1-- zugeführt und, nachdem das flüssige Medium durch einen Heizer --2-- verdampft worden ist, in einen ersten Polymerisationskessel --3-- eingespeist. Der Polymerisationskessel --3-- ist bei dieser Ausführungsform ein Wirbelschichtreaktor, der so ausgelegt ist, daß die am Kopf über eine Leitung --4-- abgegebenen Gase nach Durchlaufen eines Kondensors --5-- und eines Umlauf-Gebläses --6-- in den Polymerisationskessel --3-- zurückgeführt werden. Die Rücklaufgase und Startgase aus einer Leitung --7--, beispielsweise mindestens ein Olefin und gegebenenfalls Wasserstoff, werden am Boden des Polymerisationskessels --3-- (in diesen) eingeführt und strömen durch eine poröse Platte --8--, um das Polymere und den Katalysator aufzuschwemmen und zu verwirbeln und die Polymerisation des Olefins einzuleiten.

Ein Polymer-Austragsventil --9-- wird intermittierend geöffnet oder geschlossen, um die Höhe der Wirbelschicht des Polymerisationskessels --3-- praktisch konstant zu halten oder das entstehende Polymere auszutragen, während es mit einem bestimmten Öffnungsgrad geöffnet bleibt, um es (das Polymere) kontinuierlich abzuziehen. Ein Inertgas wird veranlaßt, vom Boden eines Behälters --11-- (Inertgaszone), ausgestattet mit einem Zyklon --12-- in seinem Kopfbereich, durch eine Leitung --13-- zu strömen. In Strömungsrichtung hinter dem Behälter --11-- und zwischen Umschaltventilen --15 und 16-- ist eine kleine Kammer --17-- (Polymer-Sammelzone) für zeitweilige Lagerung eines Polymeren vorgesehen. Die kleine Kammer --17-- stellt ein Mittel dar zum Sammeln des Polymeren, das zusammen mit dem Inertgas transportiert wird, und Überfüh-

ren des gesammelten Polymeren in eine zweite Polymerisationszone --18--, während die Verbindung zwischen der kleinen Kammer --17-- und dem Behälter --11-- geschlossen wird.

In einer Leitung --19--, die eine Abgasleitung --14-- des Behälters --11-- mit einem Gaseinspeisungsteil des zweiten Polymerisationskessels --18-- verbindet, sind Umschaltventile --20 5 und 21-- angeordnet. Der Teil zwischen den Umschaltventilen --20 und 21-- ist mit der kleinen Kammer --17-- verbunden, damit Gas frei strömen kann.

Im Falle des intermittierenden Abzugs des im ersten Polymerisationskessel entstandenen Polymeres enthaltenden Gasstromes wird das Austragsventil --9-- des Polymerisationskessels --3-- geöffnet, wenn das Umschaltventil --15-- geschlossen ist. Wenn eine bestimmte Menge des Polymeren 10 durch eine Transportleitung --10-- in den Behälter --11-- gespeist worden ist, wird das Austragsventil --9-- geschlossen. Die Gase in dem in den Behälter --11-- verbrachten Polymeres enthaltenden Gas werden zumindest teilweise durch ein Inertgas ersetzt, durch Einführen des Inertgases aus der Leitung --13--. Die vom Behälter --11-- abgegebenen Gase werden über die Leitung --14-- zu einer Rückgewinnungsanlage geschickt. Das in einer Inertgasatmosphäre 15 gehaltene Polymere wird durch Schwerkraft in die kleine Kammer --17-- verbracht, indem die Umschaltventile --16 und 21-- geschlossen und die Umschaltventile --15 und 20-- geöffnet werden. Dann werden die Umschaltventile --15 und 20-- geschlossen und die Umschaltventile --16 und 21-- geöffnet, worauf das Polymere unter Druck in den zweiten Polymerisationskessel --18-- 20 über eine Leitung --10'-- geschickt wird. Durch Einanderanpassen der Öffnungs- und Schließzyklen des Austragsventils --9-- und der Umschaltventile --15, 16, 20 und 21-- mit Hilfe eines Zeitgebers oder ähnlichem kann der Transport des Polymeren aus dem ersten Polymerisationskessel --3-- zum zweiten Polymerisationskessel --18-- leicht und automatisch durchgeführt werden.

Im Falle des kontinuierlichen Abzugs des Polymeres enthaltenden Gasstromes wird das Polymere kontinuierlich über die Transportleitung --10-- in den Behälter --11-- gespeist, während 25 das Umschaltventil --15-- geschlossen und das Austragsventil --9-- offen gehalten wird. Jedesmal, wenn die Polymermenge im Behälter --11-- einen vorgegebenen Betrag erreicht, wird das Umschaltventil --15-- geöffnet, um einen Teil des Polymeren oder das gesamte Polymere in die kleine Kammer --17-- zu verbringen. Auch kann die gleiche Arbeitsweise wie im Falle des intermittierenden Abzugs durchgeführt werden, um das Polymere aus dem ersten Polymerisationskessel --3-- 30 in den zweiten Polymerisationskessel --18-- zu bringen.

So wird entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Polymere aus der Inertgaszone, bestehend aus dem Behälter --11-- mit Zyklon --12-- abgezogen und in die zweite Polymerisationszone eingeführt mit Hilfe von Mitteln zum Absperren der Verbindung mit der Inertgaszone und Transportieren des gesammelten Polymeren in die zweite Polymerisationszone. Das Einbringen kann ausgeführt werden unter Verwendung des Umlaufgases in der 35 zweiten Polymerisationszone.

Die Polymerisation im zweiten Polymerisationskessel --18-- kann in gleicher Weise wie die Polymerisation im ersten Polymerisationskessel ausgeführt werden. Im einzelnen kann die Polymerisation ausgeführt werden unter Verwendung des Umlauf-(Rücklauf)gases, das durch 40 den Kondensor --23-- und das Umlaufgebläse --24-- strömt, sowie mindestens eines Olefins, das über eine Leitung --25-- eingespeist wird sowie gegebenenfalls Wasserstoff, während das Polymere enthaltend den Katalysator durch die poröse Platte --26-- verwirbelt wird. Das erhaltene Polymere wird über ein Austragsventil --27-- ausgetragen, so daß die Höhe der Wirbelschicht praktisch konstant wird, und zu einer Rückgewinnungseinheit geschickt.

45 Obwohl das Verfahren nach der Erfindung bisher mit Bezug auf eine bevorzugte Ausführungsform beschrieben worden ist, ist es selbstverständlich, daß zahlreiche Abänderungen im Rahmen der Erfindung, wie sie in den beigefügten Ansprüchen definiert ist, möglich sind.

So kann nach der Erfindung eine Polymermasse mit den gewünschten Mengenanteilen der Bestandteile kontinuierlich und beständig mit Hilfe der Gasphasenpolymerisation erhalten werden, 50 was industriell von Vorteil ist.

Das Verfahren nach der Erfindung kann zweckmäßigerweise für die Polymerisation eines Olefins in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators, vor allem einer hochaktiven Übergangsmetall-Katalysatorkomponente und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Grup-

pen I bis III des Periodensystems angewendet werden. Das Verfahren nach der Erfindung wird besonders bevorzugt auf die Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines hochaktiven Katalysators, der in der Lage ist, mindestens etwa 5000 g, insbesondere mindestens etwa 8000 g eines Olefinpolymeren je mMol Übergangsmetall zu liefern, angewendet.

5 Die Übergangsmetall-Katalysatorkomponente --T--, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann, kann eine Verbindung eines Übergangsmetalls wie Titan, Vanadium, Chrom und Zirkonium sein, sowie unter den Gebrauchsbedingungen flüssig oder fest. Sie muß nicht eine einzelne Verbindung sein und kann auf einer anderen Verbindung als Träger aufgebracht oder mit dieser vermischt sein. Sie kann auch eine Komplexverbindung mit 10 einer anderen Verbindung sein. Eine hochaktive Übergangsmetall-Katalysatorkomponente, die in der Lage ist, mindestens etwa 5000 g, insbesondere mindestens etwa 8000 g eines Olefinpolymeren je mMol des Übergangsmetalls zu erzeugen, ist ein geeignetes Beispiel für die Übergangsmetall-Katalysatorkomponente --T-. Ein typisches Beispiel ist eine hochaktive Titankatalysatorkomponente, aktiviert mit einer Magnesiumverbindung. Beispielsweise kann vorzugsweise eine feste 15 Titan-Katalysatorkomponente, bestehend im wesentlichen aus Titan, Magnesium und Halogen, verwendet werden, die ein amorphes Magnesiumhalogenid enthält und eine spezifische Oberfläche von vorzugsweise mindestens etwa 40 m²/g, insbesondere bevorzugt etwa 80 bis etwa 800 m²/g aufweist.

Die Titan-Katalysatorkomponente kann weiter einen Elektronendonor einschließen wie 20 Ester von organischen Säuren, Kieselsäureester, Säurehalogenide, Säureanhydride, Ketone, Säureamide, tertiäre Amine, Ester von anorganischen Säuren, Phosphorsäureester, Phosphorigsäureester und Äther.

Solch eine Titan-Katalysatorkomponente enthält vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis etwa 8 Gew.-% Titan und in ihr beträgt das Atomverhältnis Titan/Magnesium 25 etwa 1/2 bis etwa 1/100, insbesondere etwa 1/3 bis etwa 1/50, das Atomverhältnis Halogen/Titan etwa 4 bis etwa 100, insbesondere etwa 6 bis etwa 80 und das Molverhältnis von Elektronendonor/Titan etwa 0 bis etwa 10, insbesondere 0 bis etwa 6.

Verschiedene Vorschläge sind bereits bezüglich dieser Katalysatorkomponenten gemacht worden und sie sind dem Fachmann wohl bekannt.

30 Die metallorganische Verbindung, die andere Komponente des Katalysators, ist eine metallorganische Verbindung eines Metalls der Gruppen I bis III des Periodensystems, die eine Metall-Kohlenstoffbindung aufweist. Beispiele für die metallorganische Verbindung sind metallorganische Verbindungen von Alkalimetallen, metallorganische Verbindungen von Erdalkalimetallen und aluminiumorganische Verbindungen. Spezifische Beispiele schließen ein Alkyllithium-, Arylnatrium-, Alkylmagnesium-, Arylmagnesiumverbindungen, Alkylmagnesiumhalogenide, Arylmagnesiumhalogenide, Alkylmagnesiumhydride, Trialkylaluminiumverbindungen, Dialkylaluminiummonochloride, Alkylaluminiumsesquihalogenide, Alkylaluminiumdihalogenide, Alkylaluminiumhydride, Alkylaluminiumalkoxide bzw. -alkoholate, Alkyllithiumaluminiumverbindungen und Mischungen daraus.

Um die Stereospezifität, das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung usw. zu 40 regeln, kann eine Elektronendonor-Katalysatorkomponente zusätzlich zu den obigen beiden Katalysatorkomponenten verwendet werden. Beispiele für den Elektronendonor sind Ester von organischen Säuren, Kieselsäureester, Carbonsäurehalogenide, Carbonsäureamide, tert.Amine, Säureanhydride, Äther, Ketone, Aldehyde und Halogenkohlenwasserstoffe. Die Elektronendonorkomponente kann als eine Komplexverbindung (oder Addukt) mit der metallorganischen Verbindung bei der Polymerisation 45 verwendet werden. Oder sie kann in Form eines Komplexes (oder Adduktes) mit einer anderen Verbindung wie eine Lewis-Säure (z.B. Aluminiumtrihalogenide) verwendet werden.

Beispiele von Olefinen, die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, schließen Äthylen, Propylen-, 1-Buten, 1-Penten; 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, Styrol, Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien und 5-Äthyliden-2-norbornen 50 ein. Mindestens eines von ihnen kann ausgewählt werden, um die Gasphasenpolymerisation zu ermöglichen und es wird eine Homopolymerisation oder Copolymerisation des Olefins oder der Olefine ausgeführt.

Die Polymerisationsbedingungen in der ersten Polymerisationszone und die Polymerisationsbe-

dingungen in der zweiten Polymerisationszone können unabhängig (voneinander) gewählt werden, ohne irgendwelche Einschränkungen, aufgrund der Inertgaszone, die in der Transportleitung vorgesehen ist. Es ist nicht notwendig, ein Polymeres der gleichen Zusammensetzung in der ersten und in der zweiten Polymerisationszone zu erzeugen. Das Verfahren nach der Erfindung 5 wird vorzugsweise angewendet auf die Homopolymerisation von Äthylen oder Propylen, die Copolymerisation von Äthylen mit einem anderen Olefin und die Copolymerisation von Propylen mit einem anderen Olefin. Entsprechend einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren nach der Erfindung angewendet auf die Homopolymerisation oder Copolymerisation von Äthylen, bei der die Einstellung bzw. Anpassung der Molekulargewichtsverteilung gefordert wird. Das 10 Verfahren nach der Erfindung wird besonders vorteilhaft angewendet in einem Polymerisationsverfahren, bei dem Wasserstoff in der ersten Polymerisationszone verwendet wird und die Wasserstoffmenge in der zweiten Polymerisationszone, angegeben durch das Molverhältnis Wasserstoff/Olefin, niedriger ist als das Molverhältnis Wasserstoff/Olefin in der ersten Polymerisationszone.

Die Gasphasenpolymerisation kann in jeder Stufe unter Verwendung eines Wirbelbettreaktors, 15 eines Rührbettreaktors, eines Rührbett-Wirbelschichtreaktors, eines Rohrreaktors usw. durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur in jeder Polymerisationszone soll unterhalb des Schmelzpunktes des Olefinpolymeren liegen, vorzugsweise unterhalb eines Punktes, der mindestens etwa 10°C unterhalb des Schmelzpunktes liegt, vorzugsweise von Raumtemperatur bis etwa 130°C, insbesondere von etwa 40°C bis etwa 110°C (betragen). Der Polymerisationsdruck reicht von Atmosphärendruck 20 bis etwa 150 bar (kg/cm²), insbesondere von etwa 2 bis etwa 70 bar (kg/cm²).

Wie oben angegeben, kann ein Molekulargewichtsregler, wie Wasserstoff, während der Polymerisation anwesend sein. Die verwendete Menge Wasserstoff beträgt beispielsweise nicht mehr als etwa 20 Mol je Mol des Olefins. Die Reaktionstemperatur und der Druck können in den beiden Polymerisationszonen verschieden sein. Hinsichtlich des Polymerisationsdruckes ist 25 der Transport des Polymeren vorteilhaft, wenn der Druck der zweiten Polymerisationszone niedriger ist. Es tritt jedoch keine besondere Schwierigkeit auf, selbst wenn der Druck in der zweiten Zone höher ist als der Druck in der ersten Zone.

Wenn die oben genannte Übergangsmetall-Katalysatorkomponente und die metallorganische Verbindung und gegebenenfalls die Elektronendonor-Katalysatorkomponente verwendet werden, 30 so werden bevorzugt etwa 0,005 bis etwa 1 mMol, insbesondere etwa 0,001 bis etwa 0,5 mMol Übergangsmetallatom je Liter Reaktionsbett verwendet und die metallorganische Verbindung in einem solchen Anteil, daß das Atomverhältnis von Metall der metallorganischen Verbindung zu Übergangsmetall etwa 1 bis etwa 2000, insbesondere etwa 1 bis etwa 500 beträgt.

Vorzugsweise wird die Elektronendonor-Katalysatorkomponente in einem Anteil von 0 bis 35 etwa 1 mMol, insbesondere 0 bis etwa 0,5 Mol je Mol metallorganischer Verbindung eingesetzt.

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1. Verfahren zum Polymerisieren eines Olefins in der Gasphase in mehreren Stufen in mindestens zwei unabhängigen Polymerisationszonen (3, 18), die miteinander durch eine Transportleitung (10, 10') verbunden sind, umfassend das Einspeisen eines Olefins und eines Katalysators in eine erste Polymerisationszone (3), Polymerisieren des Olefins in der Gasphase, intermittierendes oder kontinuierliches Abziehen eines Gasstromes, der das entstehende Polymere enthält, aus der ersten Zone (3) und Einspeisen (dieses Stromes) in die Transportleitung (10, 10'), Einbringen des abgezogenen Polymer-enthaltenden Gasstromes in eine zweite Polymerisationszone (18) über die Transportleitung (10, 10'), Einspeisen des oder eines anderen Olefins in die zweite Zone (18) mit oder ohne Einspeisen einer zusätzlichen Menge des Katalysators darin, und Polymerisieren des Olefins in der Gasphase in der zweiten Zone (18), dadurch gekennzeichnet, daß eine Inertgaszone (11) in der Transportleitung (10, 10') vorgesehen ist und daß mindestens ein Teil der Gaskomponenten des Gasstromes, welcher das Polymere enthält, durch ein Inertgas 40 45 ersetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Sammelzone (17) für das Polymere nach der

Inertgaszone (11) und vor der zweiten Polymerisationszone (18) vorhanden ist und das Polymere darin aus der Inertgaszone (11) gesammelt wird, und daß nach Absperren der Verbindung (15) zwischen der Inertgaszone (11) und der Sammelzone (17) das Polymere in die zweite Polymerisationszone (18) eingebracht wird.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Inertgas ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Inertgas ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, dessen Anzahl Kohlenstoffatome verschieden ist von derjenigen des Olefins, das polymerisiert werden soll.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Inertgas Stickstoff ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Menge des eingesetzten Inertgases mindestens 80 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Gase in der Inertgaszone (11), ausmacht.

(Hiezu 1 Blatt Zeichnung)

